Über die Lichtabsorption in den durch Elektronenstoß angeregten metastabilen Atomen des Hg.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

genehmigt von

der Philosophischen Fakultät

der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

von

Werner Holtz

aus Berlin

Tag der mündlichen Prüfung: 20. 7. 33.

Tag der Promotion: 28. 2. 34.

1 9 3 4

Dissertationsdruckerei und Verlag Konrad Triltsch, Würzburg

221

Referenten:

Prof. Dr. P. Pringsheim.

Prof. Dr. W. Nernst.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Einleitung.

In der Arbeit von R. Frisch und P. Pringsheim[1]) über das Intensitätsverhältnis des Quecksilbertripletts 2^3S_1 — 2^3P_{012} wurde durch Elektronenstoß und Einstrahlung der grünen bzw. violetten Quecksilberlinie die Fluoreszenzemission des sichtbaren Hg-Tripletts 2^3P hervorgerufen. Bei der Messung der Fluoreszenzintensität in Abhängigkeit von der Elektronengeschwindigkeit bei konstantem Elektronenstrom ergab sich, daß das Verhältnis der Intensität bei der Anregung durch die grüne Quecksilberlinie zu derjenigen bei Anregung durch die violette verschieden war, je nachdem, ob das Fluoreszenzgefäß während ihrer Messungen dauernd an der Pumpe lag, oder ob das Gefäß nach längerem Ausheizen von der Pumpe abgeschmolzen wurde. In der vorliegenden Arbeit sollte nun untersucht werden, wodurch die Änderung des Intensitätsverlaufs bedingt ist. Zu diesem Zwecke wurde an Stelle der in der Arbeit von R. Frisch und P. Pringsheim zum größten Teil benutzten einfachen Elektronenstoßanordnung — Kathode und Anode — zur besseren Übersicht der Feldverhältnisse im Stoßraum eine Doppelgitteranordnung mit feldfreiem Beobachtungsraum verwendet. Nach der Messung des Intensitätsverlaufs ohne Fremdgaszusatz wurde dem Quecksilberdampf nacheinander Wasserstoff, Stickstoff, Helium und Argon zugesetzt, da vermutet wurde, daß in den von der Pumpe abgeschmolzenen Entladungsröhren trotz längeren Ausheizens noch Gase während des Gebrauchs frei wurden: es wurde untersucht, welchen Einfluß der Zusatz verschiedener Gase bei verschiedenem Druck auf den Intensitätsverlauf der Linien in Abhängigkeit von der Elektronengeschwindigkeit bei konstantem Elektronenstrom im feldfreien Beobachtungsraum ausübt.

Versuchsanordnung.

Das Licht einer wassergekühlten und mit Magnetfeld versehenen Quecksilberbogenlampe Q wurde durch eine Linie L_1 parallel gemacht. Die Strahlung — s. Fig. 1 — wurde z. T. an einer Glasplatte G reflektiert. Der hindurchgehende Teil traf auf ein Filter F_1, F_2, das, je nachdem ob mit der grünen oder violetten Linie angeregt werden sollte, aus einer 1 cm dicken Schicht von gesättigter Kaliumbichromatlösung oder aus 2 hintereinander geschalteten Gelatinefiltern bestand. Nach dem Durchgang der Strahlung durch das Filter wurde diese mit Hilfe einer 2. Linse L_2 auf den Beobachtungsraum B der Elek-

[1]) R. Frisch und P. Pringsheim ZS. f. Phys. 67 169 1931.

[1]) Die neben der violetten Linie vorhandene blaue Quecksilberlinie (4358 Å) kann praktisch vernachlässigt werden (s. Frisch u. Pringsheim l. c.).

tronenstoßanordnung konzentriert. Das an der Glasplatte reflektierte Licht wurde ein zweites Mal an einem Planspiegel S reflektiert und traf dann auf eine Linse L_3, in deren Brennpunkt sich ein Spalt Sp befand. Zur Schwächung dieser als Vergleichslicht dienenden Strah-

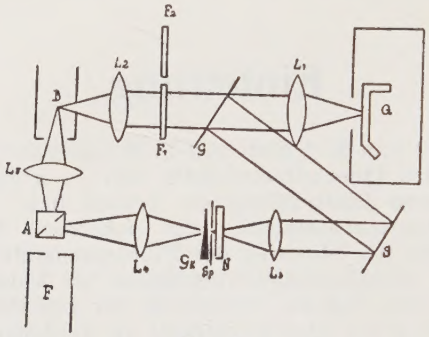

Fig. 1.

lung befand sich hinter dem Spalt ein verschiebbarer Graukeil Gk; der Spalt war mit Hilfe einer Linse L_4 auf den einen Teil eines Abbeschen Photometerwürfels abgebildet. Da die sichtbare Quecksilberfluoreszenz im Wesentlichen aus der grünen, blauen und violetten Linie besteht, dagegen in der Strahlung der Quecksilberbogenlampe auch die gelbe Linie stark vertreten ist, beide Lichtmischungen sich aber schlecht miteinander vergleichen lassen, so wurde die gelbe Quecksilberlinie durch Einschalten eines Neodymglases N zwischen Graukeil und Linse ausgefiltert.

Das Entladungsrohr besaß die bekannte Rayleigh'sche Horngestalt, wodurch für einen möglichst reflexionsfreien Hintergrund gesorgt wurde. Außerdem war das ganze Rohr bis auf das Einstrahlungs- und Beobachtungsfenster geschwärzt. Der vordere Teil des Entladungsrohres — s. Fig. 2 — befand sich in einem Ofen O, der

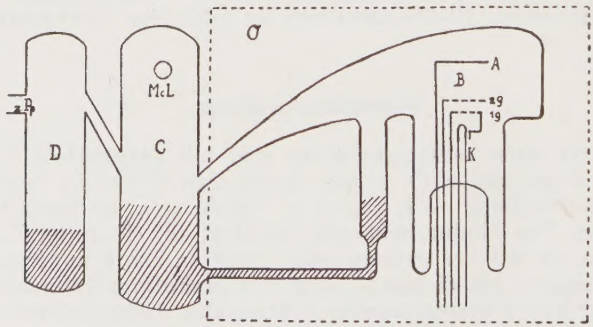

Fig. 2.

auf Temperaturen zwischen 80° und 100° geheizt wurde. Die Schwankungen betrugen während einer Meßreihe im Höchstfalle 1 Grad. Dadurch, daß sich nur der vordere Teil des Entladungsrohres im Ofen befand, während der hintere Teil auf Zimmertemperatur war, fand

ein dauernder Destillationsprozeß statt; dieser war sehr vorteilhaft bei den Messungen ohne Fremdgaszusatz, da das Entladungsrohr hierbei selbst noch als Pumpe wirkte; dagegen machte sich dies unangenehm bemerkbar für die genaue Druckmessung bei Fremdgaszusätzen. Der Druck des Fremdgases wurde außerhalb des Ofens mit einem Mc. Leod gemessen. Der durch die Pumpwirkung des Quecksilberdampfes entstehende Druckunterschied zwischen dem gemessenen und dem tatsächlich im Entladungsrohr vorhandenen Druck betrug bis zu 50% [1]). Durch eine genaue Druckmessung vor dem Anheizen des Ofens, also bei Zimmertemperatur, und bei Erreichung derjenigen Temperatur, bei der die Messung vorgenommen werden sollte, konnte dann der jeweils im Entladungsrohr herrschende Druck berechnet werden, da sowohl das Volumen des im Ofen, als auch das des außerhalb des Ofens befindlichen Teiles des Entladungsrohres vorher genau bestimmt worden war. Das Quecksilber selbst wurde, nachdem das Entladungsrohr mehrere Stunden bei 300° ausgeheizt worden war, aus dem Gefäß D nach C — s. Fig. 2 — hinüberdestilliert. Kathode, 1. Gitter, 2. Gitter und Anode sind in Fig. 2 mit K, 1G, 2G und A bezeichnet. B ist der feldfreie Beobachtungsraum.

Die Elektronenstoßanordnung war der von Schaffernich [2]) angewendeten Doppelfeldmethode nachgebildet. Als Kathode wurde bei niedrigen Anodenstromstärken ($i < 2$ mA) eine Äquipotentialkathode, welche mit Erdalkalioxyden bestrichen wurde, verwendet. Bei höheren Stromstärken fand die Hertzkathode, ein mit Bariumazid bestrichenes Nickelplättchen von 7 mm² Größe, Verwendung. Der Abstand zwischen Kathode und 1. Gitter betrug ungefähr 4—6 mm, der Abstand zwischen 1. und 2. Gitter ungefähr 2—3 mm, vom 2. Gitter bis zur Anode ungefähr 25 mm. Die Gitter waren aus feiner Nickelgaze von 5 mm Breite und 12 mm Länge hergestellt. Die ganze Elektronenstoßanordnung war auf einem Röhrensockel montiert und die Zuführungsdrähte mit Glasröhren geschützt, da sonst die Entladung teilweise verzerrt wurde.

Die Schaltung der Elektronenstoßanordnung geht aus der Fig. 3 hervor. Die Kathode wurde durch eine Batterie B_1 geheizt. Der Widerstand W erlaubte eine sehr weitgehende Feinregulierung des Heizstromes, was für die notwendige Konstanthaltung des Elektronenstromes im Beobachtungsraum unbedingt nötig war. Das 1. Git-

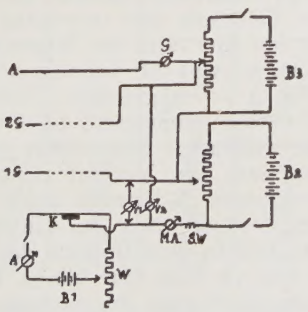

Fig. 3.

[1]) P. Pringsheim und A. Terenin ZS. f. Phys. 47 330 1928.
[2]) W. Schaffernicht ZS. f. Phys. 62 107 1930.

ter erhielt eine Spannung, die zwischen 30 und 60 Volt lag, von einer Akkumulatorenbatterie B_2. In diesem Stromkreis war, um einen Kurzschluß im Entladungsrohr möglichst zu verhindern, ein Sicherheitswiderstand SW. eingeschaltet. Zur Messung des Gitterstromes befand sich noch ein Milliamperemeter im Stromkreis. Das 2. Gitter erhielt die Gegenspannung von einer Akkumulatorenbatterie B_3. Mit Hilfe des 2. Gitters wurde die Geschwindigkeit der Elektronen auf die jeweils gewünschte abgebremst und diejenige Spannungsdifferenz, die die Elektronen zwischen Kathode und 2. Gitter durchlaufen, an einem Siemens-Präzisionsvoltmeter V_2 abgelesen. Der Anodenstrom wurde mit einem Türmchengalvanometer G gemessen. Der feldfreie Beobachtungsraum befand sich zwischen 2. Gitter und Anode, die durch das Vorschalten 2er Netze aus Nickelgaze als Faradaykäfig wirkte, sodaß eine Reflexion oder Rückdiffusion der Elektronen in den feldfreien Raum nach Möglichkeit vermieden wurde. Gitter, Anode und Zuführungsdrähte waren aus Vakuumnickel hergestellt.

Bei den Messungen wurde jede Einstellung des Graukeils mehrmals wiederholt, um die bei visuellen photometrischen Messungen auftretende Unsicherheit möglichst klein zu machen. Der Einstellfehler schwankte zwischen 1—5%. Der Fehler der Druck-, Strom- und Spannungsmessungen lag unterhalb von 1%. Aus dem Schnittpunkt des Elektronenstrahls mit dem erregenden Lichtstrahl, welcher konvergent war, wurde ein mehrere mm² großer Fleck auf den Photometerwürfel abgebildet.

Ergebnisse.

Die in den folgenden Kurven angegebenen Intensitätswerte sind nicht absolut identisch, sondern nur größenordnungsmäßig untereinander vergleichbar. Zuerst wurde der Verlauf der durch die grüne Quecksilberlinie 5461 Å (2^3S_1 — 2^3P_2) und der durch die violette Linie 4047 Å (2^3S_1 — 2^3P_0) angeregten Fluoreszenz in Abhängigkeit von der Elektronengeschwindigkeit zwischen 7 und 14 Volt bei konstantem Elektronenstrom ohne Fremdgaszusatz bestimmt. Im folgenden sei immer der Intensitätsverlauf der durch die Absorption der grünen Quecksilberlinie 5461 Å in den P_2Atomen angeregten Fluoreszenz mit J_2 und den durch die Absorption der violetten Linie 4047 Å in den P_0Atomen mit J_0 bezeichnet. Beide Intensitätskurven zeigen eine fast proportionale Zunahme der Intensität mit der Elektronengeschwindigkeit. Wenn ich hier und im folgenden von „Elektronengeschwindigkeit" spreche, so will ich hiermit nur kurz die an dem Voltmeter V_2 — s. Fig. 3 — abgelesene Spannungsdifferenz zwischen Kathode und 2. Gitter bezeichnen, ohne dabei jedoch behaupten zu wollen, daß die stoßenden Elektronen genau die angegebene Voltgeschwindigkeit besitzen. Der Verlauf sämtlicher ohne und mit Fremdgaszusätzen gewonnener J_0 Kurven ergab innerhalb der Fehlergrenzen den gleichen Verlauf. Nur bei einigen der Kurven z. B. 12, 21, 22 und 24 zeigte sich in dem Bereich der Elektronengeschwindigkeiten zwischen 10 und 12 Volt eine kleine Unregelmäßigkeit, die sich bald nach der einen, bald nach der anderen Seite hin auswirkte. Wurde jedoch aus allen Kurven in diesem Bereich das Mittel genommen, so erhält man — s. Fig. 34 — innerhalb der Meßfehler einen vollständig geradlinigen Verlauf der Kurve. Trotzdem möchte ich es aber nicht für ausgeschlossen halten, daß es sich hierbei nicht um

zufällige Meßfehler, sondern doch um ein reelles Ergebnis handelt. Der Intensitätsverlauf der J_2 Kurven ändert sich dagegen sehr stark.

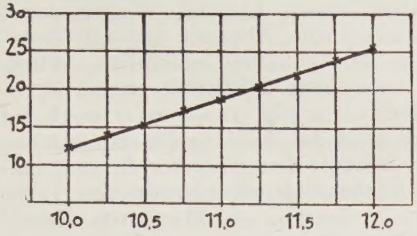

Fig. 34.

Als erstes Fremdgas wurde Wasserstoff in 5 verschiedenen Drukken und zwar 0.001, 0.01, 0.05, 0.2 und 0.4 mm zugeleitet. Hierbei ergibt sich, daß der Zusatz von 0.001 mm Wasserstoff — s. Fig. 5 — im Verlauf der J_2 Kurve, um die es sich im weiteren nur noch handelt, zunächst ein etwas stärkeres Ansteigen der Intensität verursacht, die im Bereich von 11.00—12.50 Volt aber dann konstant bleibt, um darauf bei einer weiteren Spannungserhöhung wieder weiter anzusteigen. Schon bei dem Zusatz von 0.01 mm Wasserstoff zeigt sich in der J_2 Kurve bei 11.50 Volt — s. Fig. 6 — ein ausgesprochenes Maximum. Ebenso ergaben sich bei einem Zusatz von 0.05, 0.2 und 0.4 mm Wasserstoff — s. Fig. 7—9 — Maxima nur mit dem Unterschied, daß Anstieg und Abfall der Intensität sehr viel stärker ist als in Fig. 6. Der prozentuale Anstieg und Abfall der Intensität im Verhältnis zum Maximum ist in Tabelle 1 wiedergegeben; und zwar ist in der 1. Spalte der Druck des Fremdgaszusatzes, in der 2. Spalte diejenige Elektronengeschwindigkeit, bei der das Maximum der Intensität liegt. Die Intensität der J_2 Kurve ist an dieser Stelle gleich 100 gesetzt. Hierauf sind die Werte der Spalte 3—7 bezogen. Es enthält die Spalte 3 J_0 an der Stelle des Maximums. Spalte 4 bezw. 5 J_2 für eine um 2 bezw. 1 Volt geringere Spalte 6 bezw. 7 für eine um 1 bezw. 2 Volt höhere Elektronengeschwindigkeit.

Wasserstoff

Tab. 1.

1	2	3	4	5	6	7
p (Fremdgas) mm	V_m für $J_{2\,max}$	J_0 für V_m	J_2 für V_m-2	J_2 für V_m-1	J_2 für V_m+1	J_2 für V_m+2
0,001	11,25	46	37	74	106	126
0,01	11,50	48	41	75	84	70
0,05	10,25	45	26	68	97	87
0,2	11,25	33	55	94	76	46
0,4	10,00	26	23	74	72	51

Wie die Spalte 3 der Tabelle zeigt, nimmt das Intensitätsverhältnis J_0/J_2 für V_m mit zunehmendem Fremdgasdruck stark ab. Wenn sich auch in den folgenden Tabellen, ebenso wie in Tabelle 1, kleine Schwankungen hierbei zeigen, so möchte ich doch diese Abnahme im Wesentlichen für reell halten.

Als nächstes Fremdgas wurde Stickstoff untersucht. Ein Zusatz von einigen 10^{-4} mm Stickstoff (0.0003 mm) zeigte — s. Fig. 10 — im Verlauf der Kurven im Vergleich zu den ohne Fremdgas gemessenen Intensitäten keinen Einfluß. Wegen der Druckkosten ist nur ein Teil der Kurven zum Abdruck gelangt, denn der Verlauf der Kurven ist auch aus den Tabellen ersichtlich. Wurde dem Quecksilberdampf dagegen 0.005 mm Stickstoff zugesetzt, so zeigte sich in dem Intensitätsverlauf — s. Fig. 11 — zwar noch kein ausgesprochenes Maximum, doch sind die Ansätze für ein solches bereits vorhanden. Der Druck des Stickstoffzusatzes wurde nun auf 0.03 mm erhöht. In der bei diesem Stickstoffdruck gewonnenen J_2 Kurve zeigte sich bereits — s. Fig. 12 — deutlich ein Maximum. Eine Verdopplung des Stickstoffzusatzes (0.06 mm) ergab — s. Fig. 13 — nur eine Verbreiterung und geringe Erhöhung des Maximums.. Die J_2 Kurve der Fig. 14, die bei einem Stickstoffzusatz von 0.3 mm gewonnen wurde,

Stickstoff

Tab. 2.

1	2	3	4	5	6	7
p (Fremdgas) mm	V_m für $J_{2\,max}$	J_0 für V_m	J_2 für V_m-2	J_2 für V_m-1	J_2 für V_m+1	J_2 für V_m+2
0,0003	10,75	64	42	70	124	148
0,005	11,00	40	52	75	87	82
0,03	10,75	40	44	71	79	60
0,06	10,50	38	36	87	83	62
0,3	10,50	33	31	86	82	61
0,8	11,25	28	35	69	69	35

zeigte in Bezug auf die vorhergehende, die bei einem 5-mal kleineren Druck aufgenommen wurde, keinen wesentlichen Unterschied. Eine Verdreifachung des Druckes (0.8 mm) — s. Fig. 15 — ergab im Verlauf der J_2 Kurve erstens eine Verlagerung des Maximums um 0.75 Volt, zweitens ist der Anstieg und Abfall des Maximums etwas steiler. Die prozentualen Verhältnisse sind in Tabelle 2 dargestellt.

An Stelle des Stickstoffs wurde bei den nächsten Messungen dem Quecksilberdampf Argon zugesetzt. Der Zusatz von 0.0009 mm Argon ergab — s. Fig. 16 — in Bezug auf die J_2 Kurve keinerlei Einfluß. Eine Erhöhung des Argonzusatzes auf 0.008 mm ergibt bis zu einer Spannung von 11.25 Volt — s. Fig. 17 — den gleichen Verlauf wie in der vorigen Kurve. Eine Erhöhung der beschleunigenden Spannung ergibt aber keine starke Erhöhung der Intensität wie in der J_2 Kurve bei dem Argonzusatz von 0.0009 mm, sondern ein sehr flaches Maximum. In dem Bereich von 11.00—14.00 Volt stieg die Intensität im Maximum bei 12.50 Volt nur um 5 Einheiten. In der nächsten Meßreihe wurde der Argonzusatz ungefähr verdoppelt (0.02 mm). Anstieg und Abfall der J_2 Kurve — s. Fig. 18 —, die wiederum ein flaches Maximum, allerdings bei etwas niedrigerer Spannung etwa 11 Volt, zeigt, erfolgen fast geradlinig. Eine weitere Erhöhung des Argonzusatzes auf 0.06 mm ergab bei der J_2 Kurve — s. Fig. 19 — innerhalb der Meßfehler keinerlei Änderung gegenüber der vorhergehenden Meßreihe. In den nächsten beiden Meßreihen — s. Fig. 20 und 21 —, die bei einem Argonzusatz von 0.3 und 0.7 mm aufgenommen

wurden, zeigt sich ganz im Gegensatz zu den letzten Meßreihen eine sehr viel größere Intensität im Maximum der J_2 Kurve. Das Maximum tritt bei diesen Kurven noch viel stärker in Erscheinung. In der Tabelle 3 sind wiederum die Intensitätsverhältnisse der J_2 und J_0 Kurven dargestellt.

Argon

Tab. 3.

1	2	3	4	5	6	7
p (Fremdgas) mm	V_m für $J_{2\,max}$	J_0 für V_m	J_2 für V_m-2	J_2 für V_m-1	J_2 für V_m+1	J_2 für V_m+2
0,0009	11,25	52	23	45	132	167
0,008	11,75	62	59	85	97	91
0,02	11,50	61	56	87	94	84
0,06	11,00	59	47	81	97	87
0,3	11,00	44	43	83	93	73
0,7	10,75	33	46	83	93	71

Im folgenden wurde an Stelle des Argons dem Quecksilberdampf Helium zugesetzt. Die Messungen wurden bei den Drucken 0.0004, 0.006, 0.05, 0.09, 0.6 und 1.4 mm vorgenommen. Die bei dem geringsten Heliumzusatz von 0.0004 mm — s. Fig. 22 — erhaltene J_2 Kurve ergab den gleichen Verlauf wie ohne Fremdgaszusatz, nur im Bereich von 10.75 bis 12.00 Volt wurde eine etwas abweichende größere Intensität gemessen; da die Meßpunkte sehr wenig streuen, möchte ich diese Abweichung doch für reell halten und sie nicht zufälligen Meßfehlern zuschreiben. Der Heliumdruck wurde darauf auf 0.006 mm vergrößert. Die J_2 Kurve zeigt — s. Fig. 23 — zuerst bis ungefähr 9.5 Volt ein ziemlich starkes Anwachsen der Intensität, die aber bei weiterer Erhöhung der Elektronengeschwindigkeit nahezu konstant bleibt und nur zum Schluß der Kurve wieder etwas abfällt. Die nächste Messung, die bei einem Druck von 0.05 mm Helium — s. Fig. 24 — vorgenommen wurde, zeigt jetzt schon wieder deutlich ein Maximum der Intensität. Eine weitere Erhöhung des Heliumzusatzes auf 0.09 und 0.5 mm — s. Fig. 25 und 26 — ergab innerhalb der Fehlergrenzen mit der in Fig. 24 dargestellten Kurve vollständige Übereinstimmung; um festzustellen, ob sich noch eine weitere Verstärkung des Maximums der J_2 Kurven durch höheren Heliumzusatz erreichen ließ, wurde der Druck des Heliums auf 1.4 mm erhöht. Ein größerer Heliumdruck war bei der verwendeten Art der Entladungsröhren nicht möglich, da sich bei höherem Druck sofort die Bogenentladung in der Stoßanordnung ausbildete und dabei sowohl die Kathode als auch der Röhrensockel zerstört wurde. Das im Verlauf der J_2 Kurven auftretende Maximum ist bei diesem Heliumzusatz — s. Fig. 27 — noch schärfer hervorgetreten; sowohl der Anstieg als auch der Abfall der Intensität ist sehr viel steiler. In Tabelle 4 sind die entsprechenden Intensitätsverhältnisse wie beim Wasserstoff wiedergegeben.

Tab. 4.

1	2	3	4	5	6	7
p (Fremdgas) mm	V_m für $J_{2\,max}$	J_0 für V_m	J_2 für V_m-2	J_2 für V_m-1	J_2 für V_m+1	J_2 für V_m+2
0,0004	10,75	50	47	67	130	140
0,006	11,00	45	81	97	97	90
0,05	10,50	45	47	84	96	85
0,1	10,75	35	67	85	90	87
0,6	11,00	46	66	90	92	78
0,4	10,50	35	43	93	81	50

Vergleicht man die bei dem Zusatz der 4 verschiedenen Fremdgase gewonnenen J_2 Kurven, so zeigte sich, daß einerseits die Edelgase (Helium und Argon) und andererseits Wasserstoff und Stickstoff untereinander in der Gestaltung der Kurvenform d. h. des Maximums große Ähnlichkeit aufweisen. Die Maxima der Edelgase sind in allen Kurven sehr viel breiter, als die vom Wasserstoff und Stickstoff, die namentlich bei den kleineren Drucken einen sehr viel steileren Anstieg und Abfall der Intensität zeigen.

In der anfangs angeführten Arbeit von R. Frisch und P. Pringsheim hatte es sich gezeigt, daß bei der Verwendung von größeren Elektronenströmen ($i > 5$ mA) der angeführte Effekt wieder zu verschwinden begann. Daher wurden zuletzt noch einige Messungen mit großen Elektronenströmen am Stickstoff vorgenommen. Zunächst wurde der gleiche Stickstoffzusatz gewählt, wie in Fig. 15, aber der Elektronenstrom von 0.935 mA auf 2.75 mA erhöht. Wie die in Fig. 28 dargestellten Kurven ergaben, ist das Maximum wieder flacher geworden, es zeigt eine ähnliche Gestaltung, wie z. B. das in Fig. 11 bei bedeutend kleinerem Elektronenstrom und niedrigerem Gasdruck erhaltene Maximum. Auch in der folgenden Meßreihe wurde der Stickstoffdruck unverändert gelassen, dagegen wurde der Elektronenstrom nochmals und zwar auf 3.90 mA erhöht; hierbei zeigte der Verlauf der J_2 Kurve — s. Fig. 29 — gegenüber der vorhergehenden keinerlei Veränderung. Eine weitere Erhöhung des Elektronenstromes auf 6.00 mA bei unverändertem Stickstoffzusatz ergab für die J_2 Kurve — s. Fig. 30 — den gleichen Verlauf wie bei kleinen Elektronenströmen und ohne Fremdgaszusatz. Der gleiche Intensitätsverlauf ergab sich — s. Fig. 31 — bei gleichzeitiger Erhöhung des Stickstoffzusatzes (0.9 mm) und des Elektronenstromes (7.10 mA). Wurde jedoch der Stickstoffzusatz auf 1.1 mm erhöht, dagegen der Elektronenstrom auf 4.90 mA erniedrigt, so kam das Maximum — s. Fig. 32 — wenn auch nur in ganz flacher Form wieder zum Vorschein. In der letzten J_2 Kurve — s. Fig. 33 —, die wieder den gleichen Verlauf wie ohne Fremdgaszusatz zeigt, ist sowohl der Stickstoffdruck auf 1.4 mm als auch der Elektronenstrom auf 8.35 mA erhöht worden. In der Tabelle 5 sind wiederum die Intensitätsverhältnisse angegeben; außerdem aber ist in Spalte 8 noch die Stärke des Elektronenstromes verzeichnet.

Tab. 5.

1	2	3	4	5	6	7	8
p Fremdgas (mm)	V_m für $J_{2\,max}$	J_0 für V_m	J_2 für V_m-2	J_2 für V_m-1	J_2 für V_m+1	J_2 für V_m+2	i (Anoden)
0,8	10,75	34	40	74	90	87	2,75
0,8	10,75	47	43	79	92	87	3,90
0,7	10,75	41	44	72	131	150	6,00
0,9	10,75	53	44	69	134	159	7,10
1,1	10,75	49	41	81	97	89	4,90
1,4	10,75	41	36	64	133	149	8,35

Zusammenfassend ergibt sich aus den dargestellten Kurven, daß die bei der Anregung durch die violette Quecksilberlinie 4047 Å hervorgerufene Fluoreszenz proportional mit der Elektronengeschwindigkeit ansteigt und bei dem Zusatz von Fremdgasen keine Veränderung des Intensitätsverlaufs innerhalb der Fehlergrenzen aufweist. Bei der Anregung durch die grüne Quecksilberlinie 5461 Å zeigt sich ohne Zusatz von Fremdgasen der gleiche Intensitätsverlauf wie bei der Anregung mit der violetten Quecksilberlinie. Auch ein Zusatz von einem Fremdgasdruck kleiner als 1/1000 mm ergab im Verlauf der J_2 Kurve keine Änderung. Wurde dagegen der Druck des Fremdgases bis auf ungefähr 1 mm erhöht, so ergab sich eine allmähliche Ausbildung eines Intensitätsmaximum, das zwischen 10.5 und 11.5 Volt Elektronengeschwindigkeit lag. Und zwar ist der Intensitätsanstieg und -abfall bei dem Zusatz von Helium und Argon langsamer als bei Wasserstoff und Stickstoff. Alle Kurven mit Ausnahme derjenigen von 28 bis 33 wurden bei einem Elektronenstrom, welcher kleiner als 2 mA war, aufgenommen. Bei den Kurven 28—33 wurde teils der Elektronenstrom erhöht und der Gasdruck konstant gehalten, teils beides erhöht, hierbei ergab sich, daß das Maximum allmählich wieder flacher wurde und die Kurven schließlich bei einem Elektronenstrom von 8 mA den gleichen Verlauf zeigten wie ohne Fremdgaszusatz.

Diskussion und Ergebnisse.

Da es mir z. Zt. noch nicht möglich ist, eine theoretische Erklärung meiner vorstehenden Versuchsergebnisse zu geben, so sollen zunächst einige Punkte diskutiert werden, durch die die Änderung des Intensitätsverlaufs der durch die grüne Quecksilberlinie angeregten Fluoreszenz bei dem Zusatz verschiedener Fremdgase nicht bedingt sein kann.

Zunächst wäre zu untersuchen, ob die Intensitätsänderung bei dem Zusatz von Fremdgasen nicht etwa nur auf einen erhöhten Quecksilberdampfdruck zurückzuführen ist, da sich bei dem Zusatz so verschiedener Gase wie z. B. Wasserstoff und Argon ähnliche Wirkungen zeigten (man vergl. auch die in kurzem erscheinende Arbeit von R. Brown und P. Pringsheim) und weil es auch schwer zu verstehen ist, warum bei einem Wasserstoffzusatz von 0.4 mm die Lebensdauer der 2^3P_2 und 2^3P_0Atome des Quecksilbers größer ist als die der 2^3P_1Atome. Doch kann wohl eine Druckerhöhung des Quecksilberdampfes als Ursache für die Änderung des Intensitätsverlaufs der J_2 Kurven aus den

folgenden Gründen nicht angesehen werden. Denn erstens hat sich bei den Druckmessungen, die nach Beendigung der Versuche noch vorgenommen wurden und bei denen das außerhalb des Ofens befindliche Volumen so klein als möglich gemacht wurde, um die Druckzunahme namentlich bei den kleineren Drucken möglichst groß zu machen, gezeigt, daß die angegebenen Drucke tatsächlich im Entladungsrohr vorhanden gewesen sind; zweitens zeigt auch der in den Kurven wiedergegebene Intensitätsverlauf bei ungefähr gleichem Druck verschiedener Gase, einen zwar ähnlichen Verlauf der Intensitätsänderung, doch ist bei allen Kurven eine für das betreffende Gas charakteristische Änderung zu bemerken, z. B. verlaufen Anstieg und Abfall der Intensität bei den Edelgasen sehr viel langsamer als bei Wasserstoff und Stickstoff (vergleiche auch Tab. 1—4).

Desweiteren wäre auch die Frage zu diskutieren: „Können die angeregten Quecksilberatome nur im Beobachtungsraum entstanden sein oder können sie auch durch Diffusion aus anderen Teilen des Beobachtungsraumes in das Beobachtungszentrum, d. h. den auf den Abbe'schen Photometerwürfel abgebildeten Teil des Beobachtungsraumes gelangt sein? Hierzu ist die Berechnung der freien Weglänge der angeregten Quecksilberatome notwendig. Zu dieser Berechnung wird die in der kinetischen Gastheorie abgeleitete Gleichung der freien Weglänge

$$L = \frac{1}{\pi \sqrt{2}\, N_1 \sigma_1^2 + \pi N_2 \sigma_2^2 \sqrt{\frac{m_1 + m_2}{m_2}}}$$

benutzt. In dieser Gleichung bedeuten: N_1 und N_2 die Anzahl der Quecksilber- und Fremdgasatome, σ_1 und σ_2 ihre gaskinetischen Durchmesser, m_1 und m_2 ihre Massen. Aus dieser Gleichung ergibt sich für einen Quecksilberdampfdruck von 0.18 mm, der einem Sättigungsdruck von 92° entspricht, ohne Fremdgaszusatz eine freie Weglänge von 0.14 mm. Ein Quecksilberatom, das sich in Argon von 0.002 mm Druck befindet, legt folglich im Mittel zwischen jedem Zusammenstoß mit einem Argonatom einen Weg von 20.6 mm zurück. Befindet sich aber außer diesem betrachteten Quecksilberatom noch Quecksilber mit einem Partialdruck von 0.18 mm in dem Gefäß, so erleidet das betreffende Quecksilberatom noch mehrfache Zusammenstöße mit anderen Quecksilberatomen und der gerade Weg von 20,6 mm zwischen zwei Zusammenstößen des betrachteten Quecksilberatoms mit einem Argonatom wird durch einen Zickzackweg ersetzt. Verbindet man Anfangs- und Endpunkt dieses Zickzackweges durch eine Gerade, so erhält man für die Länge dieses geraden Weges 1.7 mm. Die „freie Weglänge" — d. h. die für den Zickzackweg des Quecksilberatoms gesetzte geradlinige Entfernung zwischen zwei Zusammenstößen mit Fremdgasatomen — in einem Gasgemisch von 0.18 mm Quecksilber und 0.002 Argon, berechnet für den Zusammenstoß eines Quecksilberatoms mit einem Argonatom, beträgt also 1.7 mm. Bei höheren Fremdgasdrucken verringert sich die „freie Weglänge" entsprechend. Daraus ergibt sich, da immer nur die ungünstigsten Fälle angenommen worden sind, daß die angeregten Quecksilberatome nur im Beobachtungszentrum entstanden sind. Denn die Wahrscheinlichkeit, daß die angeregten Quecksilberatome trotz der vielfachen Zusammenstöße nicht nur mit Quecksilberatomen sondern auch mit den z. B. stark auslöschenden Wasserstoffatomen durch Diffusion in das Beobachtungs-

zentrum gelangen können, ist äußerst gering. Bei den Zusammenstößen der angeregten Quecksilberatome mit Helium oder Argonatomen ist zwar die Auslöschung nicht sehr stark, doch muß auch hier auf Grund der oben gefundenen kleinen „freien Weglänge" angenommen werden, daß sie nur im Beobachtungszentrum entstanden sein können, zumal auch bei der Anwesenheit der stark auslöschenden Wasserstoffatome die Fluoreszenzhelligkeit (bei der Anregung durch die grüne Quecksilberlinie innerhalb eines bestimmten Bereiches der Elektronengeschwindigkeit) nicht geschwächt, sondern im Gegenteil verstärkt wurde.

Aus den bei den Versuchen gewonnenen Kurven läßt sich deutlich erkennen, daß die Fluoreszenzhelligkeit stark abhängig von der Geschwindigkeit der stoßenden Elektronen ist, wobei ich nochmals betonen möchte, daß ich mit Elektronengeschwindigkeit nur die zwischen der Kathode und dem feldfreien Beobachtungsraum herrschende Spannungsdifferenz bezeichnet habe. Die Kontaktpotentiale sind in den Angaben unberücksichtigt geblieben. Unter der Annahme, daß die Fluoreszenshelligkeit proportional der Zahl der 2^3S_1 Zustände ist, die pro sec. entstehen, ist sie auch proportional der in den unteren Zuständen 2^3P_0 oder 2^3P_2 absorbierten Lichtquantenzahl, daher ist die Fluoreszenzhelligkeit bei konstanter Querbelichtung proportional der Zahl 2^3P_0 oder 2^3P_2 Atome. Hieraus folgt, daß die Anzahl der in dem Beobachtungszentrum erzeugten 2^3P_0 oder 2^3P_2 Atome stark von der zwischen der Kathode und dem Beobachtungsraum herrschenden Spannungsdifferenz abhängig ist. Durch den Zusatz von Fremdgasen zu dem Quecksilberdampf tritt also innerhalb eines bestimmten Bereiches der Elektronengeschwindigkeit (8—12 Volt) zunächst eine starke Vermehrung, sodann wiederum eine fast ebensogroße Verminderung (je nach der Größe des Fremdgasdruckes) der 2^3P_2 Atome ein. Da bei der Erhöhung des Elektronenstromes über 5 mA diese Ungleichheit in der Anzahl der angeregten metastabilen Atome des Quecksilbers sich immer mehr zu verwischen beginnt, ist daraus zu schließen, daß sich allmählich bei immer stärker werdendem Elektronenstrom ein Gleichgewichtszustand herauszubilden beginnt. Die gewonnenen Versuchsergebnisse scheinen sehr für eine Anregungsfunktion zu sprechen, die für die Zustände 2^3P_0 und 2^3P_2 sehr große Unterschiede aufweist. Doch möchte ich eine endgültige Entscheidung hierüber noch nicht fällen, vielmehr zunächst erst noch weitere Versuchsergebnisse sammeln und mit einer etwas veränderten Versuchsanordnung — nämlich durch die Einschaltung einer Photozelle — versuchen, nähere Aufschlüsse über die absoluten Ausbeuten zu gewinnen, und mit Hilfe dieser dann die Erscheinung vollständig zu klären.

Die vorliegende Arbeit habe ich auf Anregung von Herrn Prof. Dr. P. Pringsheim im Januar 1931 begonnen und im Herbst 1932 beendet. Herrn Prof. Pringsheim möchte ich auch an dieser Stelle für seine rege Anteilnahme und stete Förderung meinen aufrichtigsten Dank aussprechen. Ferner möchte ich der Linde-Gesellschaft für die bereitwillige kostenlose Zurverfügungstellung von reinen Edelgasen danken.

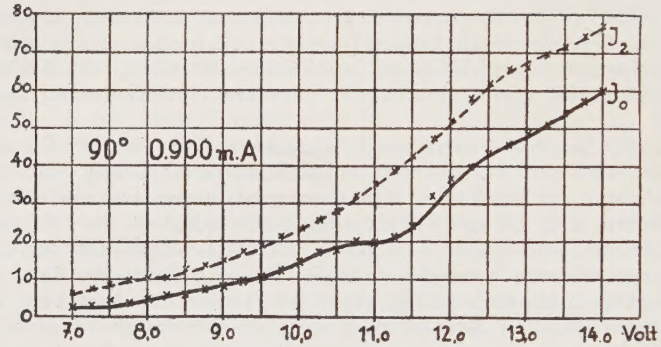

Fig. 4.

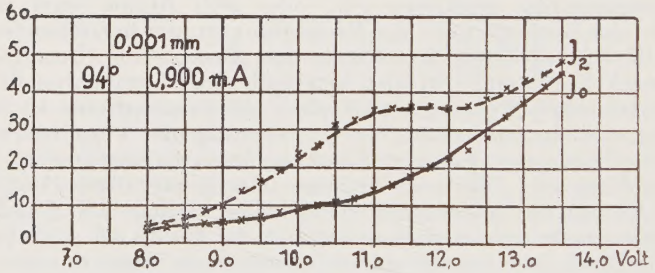

Fig. 5.

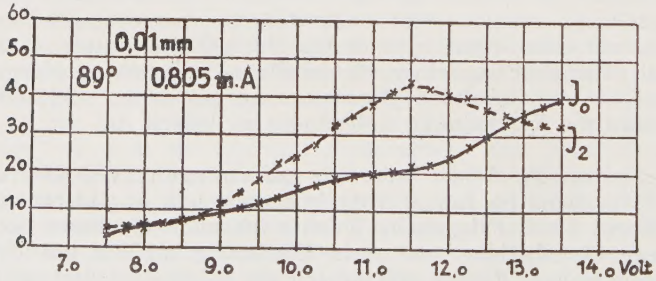

Fig. 6.

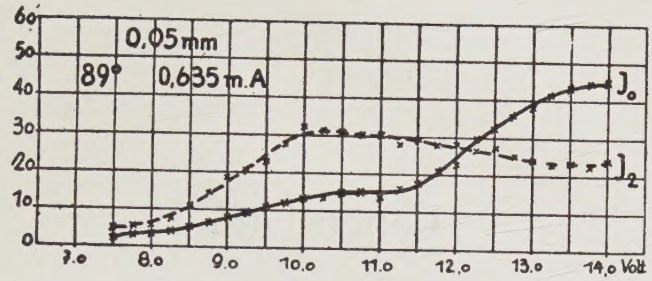

Fig. 7.

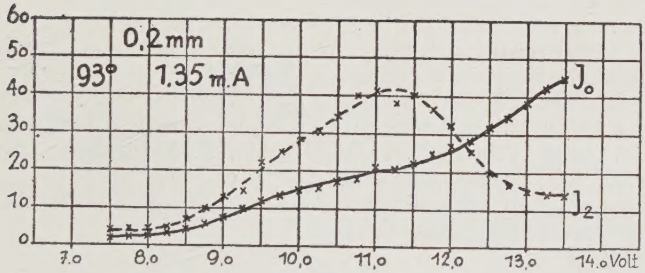

Fig. 8.

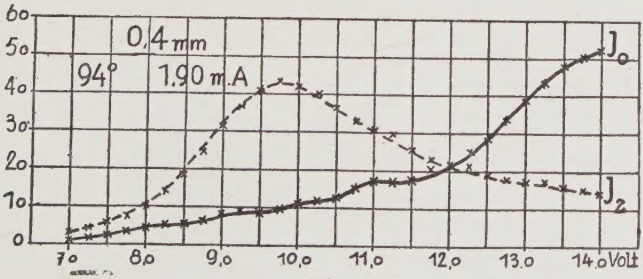

Fig. 9.

Lebenslauf.

Ich — Werner Holtz — wurde am 8. März 1908 als Sohn des Stadtoberinspektors Albert Holtz und seiner Ehefrau Gertrud geb. Maczewski in Neukölln geboren. Ich bin evangelischer Konfession.

Ab Ostern 1914 besuchte ich die Vorschule des Kaiser-Friedrich-Realgymnasiums zu Neukölln und wurde Ostern 1917 in die Sexta des Realgymnasiums eingeschult. Die Reifeprüfung bestand ich im Februar 1926 an der gleichen Anstalt.

Im Sommersemester 1926 ließ ich mich an der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin immatrikulieren, um mich dem Studium der Physik und Mathematik zu widmen. Meine Lehrer waren die Herren Professoren Bieberbach, Czerny, Feigl, Hammerstein, Herxheimer, Hettner, Hirn, Köhler, Ladenburg, v. Laue, Löwner, Mallwitz, Mannich, Marckwald, v. Mises, Nernst, Planck, P. Pringsheim, Scheffers, E. Schmidt, F. J. Schmidt, Schur und Wehnelt.

Seit dem 1. Juni 1930 bin ich als Assistent am Physikalischen Institut der Universität Berlin tätig.